

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  <b>C03C 8/02, 3/091, A61K 6/06</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/45377</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>4. Dezember 1997 (04.12.97)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/02800</b>		(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>29. Mai 1997 (29.05.97)</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: <b>196 21 357.6      29. Mai 1996 (29.05.96)      DE</b>			
(71) Anmelder: OPTIMAL DENTAL GMBH [DE/DE]; Produktion und Vertrieb, Hoechst AG Kalle-Albert, Rheingaustrasse 190, D-65203 Wiesbaden (DE).			
(72) Erfinder: VAN NIEKERK, Albert; Alte Dorfstrasse 30, D-65205 Wiesbaden (DE). MEYER, Leonhard; Friedrichplatz 6, D-79618 Rheinfelden (DE).			
(74) Anwalt: VONNEMANN, Gerhard; An der Alster 84, D-20099 Hamburg (DE).			

(54) Title: SILICATE GLASS COMPOSITION AND PROCESS FOR MODIFICATION OF CERAMIC MATERIALS

(54) Bezeichnung: SILIKATGLASZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN ZUR MODIFIKATION KERAMISCHER WERKSTOFFE

## (57) Abstract

The invention relates to a silicate glass composition. Said composition has a low melting point and the glass properties thereof allow compensation for the stresses between workpieces and inside a workpiece. The properties, such as colour, biological activity or mechanical stability, of a ceramic or vitreous workpiece already fired can subsequently be affected according to the invention by surface handling of said workpiece with said composition. The composition is also suitable for use as a primer for bonds between workpieces with different coefficients of thermal expansion. It is also possible to modify the ceramic at the design stage.

## (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Silikatglaszusammensetzung. Die Zusammensetzung weist einen niedrigen Schmelzpunkt auf. Durch ihre Glaseigenschaften kann sie Spannungen zwischen bzw. innerhalb eines Werkstücks ausgleichen. Durch eine Oberflächenbehandlung eines bereits fertig gebrannten keramischen oder glasigen Werkstücks mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können dessen Eigenschaften, wie Farbe, biologische Aktivität oder mechanische Stabilität, nachträglich beeinflußt werden. Die Zusammensetzung eignet sich auch als Grundierung für Verbindungen zwischen Werkstücken mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten. Die Modifizierung der Keramik ist auch bereits beim Aufbau möglich.

### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

**Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.**

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Silikatglaszusammensetzung und Verfahren zur  
Modifikation keramischer Werkstoffe

Die Erfindung betrifft eine  
5 Silikatglaszusammensetzung zur Modifikation  
keramischer Werkstoffe, insbesondere  
Dentalwerkstoffe, sowie ein Verfahren zur  
Modifikation eines keramischen Werkstücks,  
vorzugsweise einer Dentalprothese. Außerdem betrifft  
10 die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen  
Silikatglaszusammensetzung.

Künstliche Zähne, wie sie beispielsweise für Kronen  
oder Brücken verwendet werden, können aus Porzellan  
hergestellt werden, das auf einen Metallgrundkörper  
15 aufgebrannt wird. Um ein möglichst naturgetreues  
Aussehen zu erreichen, wird das Porzellan in mehreren  
Schichten aufgebrannt, wobei auf das  
Metallgrundgerüst zunächst eine Schicht aus stark  
opakem Porzellan aufgebaut und gebrannt wird. Auf  
20 diese deckende Schicht wird dann eine weitere Schicht  
aus durchscheinendem Porzellan aufgetragen. Vor dem  
abschließenden Brennen kann noch eine weitere Schicht  
aus stärker durchscheinendem Porzellan als  
Schneidefläche aufgetragen werden, wodurch das  
25 natürliche Aussehen der künstlichen Zähne weiter  
verstärkt wird. Das Brennen des Porzellans erfolgt  
jeweils bei Temperaturen von ca. 650 - 1100 °C.

Um eine Anpassung an die Färbung der natürlichen  
Zähne zu erreichen, können dem Porzellan Pigmente  
30 beigefügt werden. In der DE 34 24 777 werden  
beispielsweise farbige Metalloxide vorgeschlagen, die  
als Färbekomponente einem Calciumphosphat-  
Glaskeramikmaterial beigegeben wird. Die Färbung wird

durch eine Reaktion der Metallocide mit dem keramischen Material erzeugt.

In der DE-OS-38 09 019 wird vorgeschlagen, den künstlichen Zahn schrittweise aufzubauen. Dabei  
5 werden dem durchscheinenden Keramikmaterial der einzelnen Schichten jeweils Pigmente zugemischt, und die Schicht anschließend gebrannt.

Nachteilig an diesen Färbemethoden ist, daß die Färbung der Keramik nach dem Brennen kaum noch  
10 verändert werden kann. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Zahnfarbe zu dunkel ausgefallen ist. Eine Aufhellung der Keramik ist nach dem Brennvorgang praktisch nicht mehr möglich.

Ein weiteres Problem von keramischen Werkstoffen  
15 besteht darin, daß ihre mechanische Festigkeit um den Faktor 100 unter den theoretisch errechneten liegen. Ein Grund dafür sind die in der Griffithschen Bruchmechanik postulierten Mikrorisse. Sie sind mit bis zu 1000 Sprüngen pro cm<sup>2</sup> in Gläsern und Keramiken  
20 vorhanden und wegen ihrer Größe von ca. 3 - 6 µm ohne optische Hilfsmittel nicht sichtbar. Die Kerbstellenwirkung tritt verstärkt auf, wenn andere Materialien mit Gläsern oder Keramiken beschichtet werden. Durch unterschiedliche Wärmeausdehnung der  
25 Materialien treten zusätzliche Spannungen auf. Auch bei Temperaturwechseln mit geringem Temperaturunterschied können daher nach einer gewissen Zeit sogenannte Spätsprünge auftreten. Bei herkömmlichen Verfahren versucht man Materialien mit möglichst eng zusammenliegenden  
30 Wärmeausdehnungskoeffizienten zu verwenden und durch Temperatur-Zeit-Zyklen beim Brennen die Differenzen auszugleichen. Sind sichtbare Sprünge vorhanden oder ist die Stabilität des Werkstücks durch Mikrorisse zu  
35 stark reduziert, ist dieses unbrauchbar und als

Ausschuß zu betrachten. Um brauchbare Ergebnisse zu erhalten, müssen viele verschiedene Parameter gleichzeitig beherrscht werden. Nur Personen mit viel Erfahrung erreichen einen zufriedenstellenden  
5 Qualitätsstandard. Zudem ist ein beträchtlicher Arbeits- und Geräteaufwand erforderlich, der die Kalkulation der Hersteller erheblich belastet.

Ein weiteres Problem bei der Herstellung künstlicher Zähne liegt in der Verbindung zwischen einem  
10 metallischen Grundgerüst und einer aus kosmetischen Gründen vorgesehenen Verblendung mit Kunststoff. Herkömmliche Verfahren ermöglichen nur eine "inselweise" Verbindung zwischen Kunststoff- und Metallflächen. In den Zwischenraum können daher  
15 Flüssigkeiten eindringen, wodurch die Verbindung geschwächt wird und Verfärbungen des Kunststoffs eintreten können.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine  
Silikatglaszusammensetzung anzugeben, mit der die  
20 Materialeigenschaften bekannter Keramikmaterialien, insbesondere Dentalkeramik, modifiziert werden können, sowie ein Verfahren zur Modifikation der Eigenschaften von Keramikmaterialien. Dabei soll sowohl eine Modifizierung bereits beim Aufbau der  
25 Keramik möglich sein bzw. die Eigenschaften einer bereits gebrannten Keramik noch nachträglich mit Hilfe der Zusammensetzung verändert werden können. Ferner ist es eine Aufgabe der Erfindung, eine verbesserte Haftung zwischen Kunststoffverblendungen  
30 und einem metallischen Grundgerüst zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird mit einer Silikatglaszusammensetzung gelöst, die

- a) einen Transformationspunkt von  $T_t < 550$  °C;
- b) einem Erweichungspunkt von  $T_e < 600$  °C
- 5 c) einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von  
 $\alpha < 13 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>, insbesondere von  
 $\alpha < 10 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> aufweist  
 und bezogen auf Gewichtsbasis im wesentlichen besteht aus:

10	$\text{SiO}_2$	35 - 65 %
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	7 - 15 %
	$\text{R}_2\text{O}$	15 - 35 %
	$\text{R}'\text{O}$	0 - 4 %
	$\text{B}_2\text{O}_3$	0,5 - 12 %
15	$\text{ZrO}_2$	0 - 1 %
	$\text{SnO}_2$	0 - 5 %
	$\text{TiO}_2$	0 - 5 %

wobei R ein oder mehrere Alkalimetalle, vorzugsweise Natrium oder Kalium, und R' ein oder mehrere Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium, ist, und die Silikatglaszusammensetzung durch Zusammenschmelzen der Oxide erhalten wird.

Die Zusammensetzung besitzt einen niedrigen Schmelzpunkt und eine geringere Säurelöslichkeit im Vergleich zu mineralischen keramischen Werkstoffen vergleichbarer Zusammensetzung. Die Zusammensetzung geht nicht auf natürliche Mineralien zurück, die, eventuell nach einer entsprechenden Reinigung, weiterverarbeitet werden. Im Gegensatz zu diesen weist die Silikatglaszusammensetzung ein nicht-stöchiometrisches Verhältnis der einzelnen Metalloxide auf und kann daher durch eine Variation des Anteils der einzelnen Komponenten individuell auf ein zu lösendes Problem angepaßt werden. Die

Zusammensetzung bildet keine regelmäßige Kristallstruktur sondern liegt als Glas vor. Sie kann daher Spannungen, denen sie ausgesetzt wird, ausgleichen. So enthält die Zusammensetzung im  
5 Gegensatz zu mineralischen Keramiken beispielsweise keine, weniger oder kleinere Leucitkristalle. Durch Konzentrationsänderungen der Oxide in der Zusammensetzung, also der Netzwerkbildner und Netzwandler sowie der sich amphotter verhaltenden  
10 Oxide, werden Eigenschaften wie z.B. die Viskosität der Schmelze, die chemische Beständigkeit gegen Laugen und Säuren, die Wärmeausdehnung, der Brechnungsindex sowie die Trübung beeinflußt werden. Durch das Temperatur-Zeitprogramm beim Erschmelzen  
15 der Zusammensetzung können Eigenschaften wie Transluzenz, Transparenz (Aufheizprogramm, Endtemperatur), Beständigkeit, Festigkeit, Kristallisation (Abkühlprogramm) und Zusammensetzung (Verdampfung leicht flüchtiger Anteile durch  
20 Haltezeit bei der Endtemperatur) gesteuert werden. Im Gegensatz zu keramischen Zusammensetzungen, die aus aufbereiteten Mineralien hergestellt werden und unter Umständen eine vergleichbare Zusammensetzung aufweisen können, zeigt die erfindungsgemäße  
25 Zusammensetzung überraschenderweise eine erhöhte Stabilität gegenüber Säuren. Mit herkömmlichen Keramiken läßt sich bei vergleichbaren physikalischen Eigenschaften, wie Transformationspunkt oder Wärmeausdehnungskoeffizient eine vergleichbare  
30 Säurestabilität nicht erreichen.

Die Eigenschaften der Silikatglaszusammensetzung sind besonders vorteilhaft, wenn die Zusammensetzung, bezogen auf die Gesamtmasse, als Alkalimetallocxid einen Anteil von 0 - 5 %  $\text{Li}_2\text{O}$ , 0 - 20 %  $\text{K}_2\text{O}$ ,  
35 vorzugsweise 5 - 15 %  $\text{K}_2\text{O}$ , und/oder 10 - 30 %  $\text{Na}_2\text{O}$  aufweist.

## 6

Soll eine Bioaktivität der Keramik erreicht werden, kann der Zusammensetzung ein Anteil von vorzugsweise 10 - 40 % Hydroxylapatit beigemischt sein.

Die Färbung, die Fluoreszenz bzw. die Opaleszenz der  
5 Keramik kann dadurch beeinflußt werden, daß der Zusammensetzung zumindest ein Pigment und/oder zumindest ein opaleszenzfördernder Stoff und/oder zumindest ein fluoreszenzfördernder Stoff beigemischt ist, vorzugsweise im Verhältnis von 20 : 1 bis 10 : 1  
10 (v/v Zusammensetzung : Pigment).

Die Zusammensetzung läßt sich leicht verarbeiten, wenn die Zusammensetzung eine Pulverform oder Pastenform, vorzugsweise mit enger Korngrößenverteilung, aufweist.

15 Künstliche Zähne bzw. Dentalkeramiken mit hervorragenden Materialeigenschaften können erhalten werden, wenn der Zusammensetzung ein üblicher Keramikwerkstoff, vorzugsweise Dentalkeramikwerkstoff zugegeben ist, wobei bezogen auf die Gesamtmasse der  
20 Anteil der Silikatglaszusammensetzung 2 - 20 Gew.-%, insbesondere 5 - 10 Gew.-%, beträgt. Die Verarbeitung erfolgt wie bei den unmodifizierten keramischen Werkstoffen. Die Erfahrungen des Zahntechnikers können daher unmittelbar einfließen.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt die Schritte:

Anmischen einer Silikatglaszusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einer farblosen, flüchtigen Flüssigkeit bis zu einer cremigen Konsistenz,

30 Auftragen einer dünnen Schicht der angemischten Zusammensetzung auf die gereinigte Oberfläche eines an sich fertig gebranntes keramisches Werkstücks; Brennen des beschichteten keramischen Werkstücks bei

einer Temperatur von 650 - 950 °C, wobei die Brenntemperatur bis zu 180 °C unterhalb des Verglasungspunktes der für das Werkstück verwendeten Keramik liegt. Das Verfahren kann bei allen bekannten 5 Keramiken, Gläsern und Glaskeramiken angewendet werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bleibt der Oberflächenglanz einer bereits gebrannten Keramik erhalten. Ein weiterer Glanzbrand ist daher nicht 10 notwendig.

Durch das Brennen diffundiert die Zusammensetzung in die Oberfläche des bereits fertig gebrannten Werkstücks. Dabei können verschiedene Stoffe mit in das keramische Material eindiffundieren. So können 15 beispielsweise Oberflächenfarben nachträglich in die Oberfläche des Werkstoffes eingebracht werden und somit eine Korrektur der Farbe erzielt werden. Insbesondere ist auch eine nachträgliche Aufhellung 20 der Farbe eines künstlichen Zahnes bzw. einer Keramik erzielbar, was mit den bisher bekannten Methoden nicht möglich war. Ebenso können Opaleszenz und Fluoreszenz nachträglich verändert werden. Soll einer Keramik Bioaktivität verliehen werden, kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch nachträglich 25 Hydroxylapatit auf der Oberfläche des künstlichen Zahns eingebracht werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden auch Mikrorisse (Griffith-flaws) verschlossen. Solche unterhalb des Auflösungsvermögens des menschlichen 30 Auges bleibenden Mikrorisse sind Ursache für Brüche und Sprünge, die erst nach einiger Zeit des Gebrauchs auftreten. Vorteilhaft führt daher auch eine Behandlung eines künstlichen Zahns bzw. eines keramischen Werkstücks mit einer farbangepaßten bzw.

farbneutralen Silikatglaszusammensetzung zu einer Erhöhung seiner mechanischen Widerstandsfähigkeit.

Alternativ kann das Verfahren auch in der Weise durchgeführt werden, daß vor dem Auftragen der 5 angemischten Zusammensetzung die Oberfläche des keramischen Werkstücks aufgerauht wird. Dies kann beispielsweise durch mechanische Bearbeitung oder durch Ätzen geschehen.

Ist die Oberfläche des keramischen Werkstücks nach 10 dem Aufbrennen der Silikatglaszusammensetzung noch zu rauh, kann anschließend ein Glanzbrand durchgeführt werden, um eine bessere Körperverträglichkeit zu erreichen.

15 Insbesondere bei bioaktiven Keramiken kann die Oberfläche nach dem Brennen auch angeätzt werden.

Die Eigenschaften der Oberfläche lassen sich auch durch Variationen des Brennvorgangs beeinflussen. Es hat sich als günstig erwiesen, den Brennvorgang mit einem Temperaturprogramm durchzuführen. Dabei wird 20 insbesondere zunächst bei ca. 300 - 400 °C die Silikatglaszusammensetzung getrocknet und anschließend das Werkstück mit einer Heizrate von ca. 50 - 70 °C/min bis auf Brenntemperatur erwärmt.

Vorteilhaft kann die erfindungsgemäße 25 Silikatglaszusammensetzung auch als Grundierungsmittel für Verbindungen zwischen metallischen Werkstücken und solchen aus Kunststoff verwendet werden. Die Zusammensetzung lässt sich nahezu spannungsfrei auf ein metallisches Grundgerüst 30 aufziehen. Nach Aufbringen eines Silans kann dann eine Haftverbindung, beispielsweise zu einem Kunststoffwerkstück, hergestellt werden. Diese kann so ausgeführt werden, daß die gesamte Kontaktfläche

zwischen metallischem Grundgerüst und Kunststoffkörper als Haftfläche wirkt. Insbesondere bei Zahnprothesen kann dann keine Flüssigkeit zwischen die beiden Werkstücke eindringen, wodurch  
5 die Beständigkeit der Verbindung erhöht wird.

Zur Erläuterung wird die Erfindung im folgenden an Hand der nachfolgenden Beispiele näher erörtert.

Beispiel 1:

#### Herstellung der Silikatglaszusammensetzung

10 Die pulvriegen Oxide oder entsprechende Vorläuferverbindungen werden abgewogen und innig miteinander vermischt, so daß sich ein Gemisch der folgenden chemischen Zusammensetzung ergibt:

	Oxid	Gew.-%
15	SiO <sub>2</sub>	49
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10
	Na <sub>2</sub> O	22
	CaO	1
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5
20	ZrO <sub>2</sub>	7
	Li <sub>2</sub> O	2
	SnO <sub>2</sub>	3
	TiO <sub>2</sub>	1

25 Das Gemisch wird in einem Tiegel auf über 1000 °C zu einem Glas erschmolzen. Das geschmolzene Glas wird in Wasser abgeschreckt, getrocknet und zu einem Pulver vermahlen. Das Pulver weist eine durchschnittliche Teilchengröße von ca. 8 - 12 µm auf. Vor der weiteren Verarbeitung kann das Pulver auch durch ein Sieb der  
30 lichten Maschenweite 40 µm passiert werden.

Die Eigenschaften der Silikatglaszusammensetzung können während des Schmelzens durch ein Temperatur-Zeit-Programm gesteuert werden und damit den Eigenschaften der Keramiken, Gläser oder  
5 Glaskeramiken angepaßt werden. Beeinflußt werden können dadurch Eigenschaften wie Transparenz oder Transluzenz.

Beispiel 2:

Verarbeitungsanleitung zum Verschließen von Sprüngen  
10 in bereits gebrannten keramischen, glasigen oder glaskeramischen Werkstücken durch Diffusionsbehandlung:

Das mit Beispiel 1 erhaltene Pulver wird mit handelsüblicher Dentalmalfarbe farblich an das zu bearbeitende Dentalwerkstück angepaßt und mit Wasser oder Ethanol zu einer cremigen Konsistenz angerührt und in einer dünnen Schicht auf die gereinigte Oberfläche der zu behandelnden Keramik aufgebracht. Zum Anmischen der Zusammensetzung können alternativ  
15 auch alle anderen handelsüblichen farblosen und verdampfbaren Flüssigkeiten verwendet werden. Anschließend wird das Werkstück gebrannt, wobei folgendes Temperaturprogramm verwendet wird:

	Trocknungstemperatur:	400 °C
25	Trocknungszeit:	5 Minuten
	Heizrate:	55 - 65 °C
	Brennzeit:	2 Minuten
	Brenntemperatur:	700 - 1000 °C
	Haltezeit:	1 Minute
30	Abkühlzeit:	1 Minute

## Beispiel 3:

Verarbeitungsanleitung zum Aufhellen von bereits gebrannten keramischen Werkstücken:

Das aus Beispiel 1 erhaltene Pulver wird mit einer handelsüblichen farblosen Anmischflüssigkeit, beispielsweise Ethanol, bis zu einer cremigen Konsistenz angemischt und in einer dünnen gleichmäßigen Schicht auf die Oberfläche des zu behandelnden keramischen Werkstücks aufgetragen. Die Schichtstärke ist vom gewünschten Aufhellungsgrad abhängig. Anschließend wird das Werkstück zunächst bei 400 °C 5 Minuten getrocknet und dann bei 650 - 950 °C gebrannt. Brenndauer, Heizrate und Brenntemperatur werden in Abhängigkeit von der aufgetragenen Schichtstärke und der gewünschten Oberflächenstruktur des Werkstücks gewählt.

## Beispiel 4:

Verarbeitungsanleitung zum Aufhellen von bereits gebrannten keramischen Werkstücken:

Das aus Beispiel 1 erhaltene Pulver wird mit einer handelsüblichen farblosen Anmischflüssigkeit, beispielsweise Ethanol, bis zu einer cremigen Konsistenz angemischt. Die Oberfläche des Werkstücks wird leicht angerauht und anschließend gereinigt. Das angemischte Pulver wird in einer dünnen gleichmäßigen Schicht auf der Oberfläche des Werkstücks aufgetragen. Die Schichtdicke richtet sich nach dem gewünschten Aufhellungsgrad. Das Werkstück wird zunächst getrocknet und anschließend ein Glanzbrand nach den Angaben des Keramikherstellers durchgeführt.

**Beispiel 5:**

Verarbeitungsanleitung, um eine Bioaktivität der Keramik zu erreichen:

Ein Teil fein gemahlener Hydroxylapatit und vier  
5 Teile des aus Beispiel 1 erhaltenen Pulvers werden innig vermischt und mit Ethanol bis zu einer cremigen Konsistenz angemischt. Die Oberfläche des zu behandelnden, bereits gebrannten keramischen Werkstücks wird aufgerauht und gereinigt.

10 Anschließend wird eine dünne, gleichmäßige Schicht der angemischten Zubereitung auf die Oberfläche aufgetragen und bei erhöhter Temperatur getrocknet. Abschließend wird ein Glanzbrand nach den Angaben des Keramikherstellers durchgeführt.

**15 Beispiel 6:**

Verarbeitungsanleitung zur Reduktion der Opazität von Oberflächenmalfarben in gebrannten keramischen, glaskeramischen oder glasigen Werkstücken:

Zwei Volumenteile einer handelsüblichen  
20 Oberflächenmalfarbe werden mit einem Volumenteil des in Beispiel 1 erhaltenen Pulvers innig vermischt und mit einer handelsüblichen Anmischflüssigkeit, beispielsweise Ethanol, angemischt. Der Farbauftag erfolgt nach Angaben des Farbenherstellers.

25 Anschließend wird ein Glanzbrand durchgeführt, der nach den Angaben des Keramikherstellers ausgeführt wird. Eine Glasur ist nicht notwendig.

## Beispiel 7:

Herstellung eines modifizierten keramischen Werkstücks:

Die erfindungsgemäße Silikatglaszusammensetzung kann  
5 als Zuschlag zu allen auf dem Markt angebotenen Keramikmassen, insbesondere Dentalkeramikmassen, verwendet werden. Nach dem Zumischen der Silikatglaszusammensetzung wird die Keramik in der bekannten Art und Weise weiterverarbeitet.

10 Ein handelsüblicher Dentalkeramikwerkstoff wird mit einem Anteil von 6 Gew.-% des unter Beispiel 1 erhaltenen Pulvers innig vermischt. Die Keramik wird dann entsprechend den Angaben des Keramikherstellers weiterverarbeitet. Nach dem Auftrag auf  
15 beispielsweise ein metallisches Grundgerüst wird die Keramikmasse entsprechend den Herstellerangaben gebrannt.

Erhalten wird ein Werkstück, das eine im Vergleich zu herkömmlichen Keramikwerkstoffen erhöhte Elastizität  
20 aufweist und daher Spannungen, die an der Verbindungsstelle zwischen einem metallischen Grundgerüst und dem keramischen Werkstück durch deren unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten verursacht wird, ausgleichen kann.

25 Im folgenden wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Silikatglaszusammensetzung beschrieben, um eine spannungsfreie Verbindung zwischen einem Metall- und einem Kunststoffwerkstück herzustellen.

## Beispiel 8:

Die Oxide bzw. ihre Vorläufersalze werden abgewogen und innig vermischt, so daß sich ein Gemisch mit der folgenden Zusammensetzung ergibt:

	Oxid	Gew.-%
5	SiO <sub>2</sub>	45
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8
	K <sub>2</sub> O	8
	Na <sub>2</sub> O	13
10	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2
	CaO	2
	Li <sub>2</sub> O	3
	SnO <sub>2</sub>	8
	TiO <sub>2</sub>	9
15	MgO	1
	ZrO <sub>2</sub>	1

Das Gemisch wird wie bei Beispiel 1 beschrieben geschmolzen und zu einem Pulver aufbereitet.

Das metallische Gerüst, auf dem beispielsweise eine Kunststoffverblendung angebracht werden soll, wird nach Herstellerangaben vorbereitet, wobei jedoch kein Gerüstbrand durchgeführt wird. Das wie oben beschrieben hergestellte Pulver wird mit Ethanol bis zu einer cremigen Konsistenz angemischt. Zum Anmischen kann auch jede beliebige andere handelsübliche Anmischflüssigkeit verwendet werden. Anschließend wird eine dünne Schicht der angemischten Zusammensetzung auf der gereinigten Oberfläche des metallischen Gerüsts aufgetragen. Der sich anschließende Brennvorgang wird mit folgenden Parametern durchgeführt:

	Starttemperatur:	400 - 500 °C
	Trockenzeit:	2 Minuten
	Brennzeit:	2 Minuten
	Vakuum:	0
5	Heizrate:	55 - 65 °C
	Brenntemperatur:	600 - 780 °C
	Haltezeit:	2 Minuten
	Abkühlen:	2 Minuten

Nach dem Abkühlen wird die Oberfläche des glasigen  
10 Überzugs angeätzt. Dafür kann beispielsweise  
verdünnte Flußsäure verwendet werden. Nach Spülen und  
Trocknen wird auf die Oberfläche eine dünne Schicht  
Silan aufgetragen und 3 bis 5 Minuten getrocknet.  
Anschließend wird in der üblichen Weise eine  
15 Verblendung mit Kunststoff durchgeführt.

## Patentansprüche

1. Silikatglaszusammensetzung zur Modifikation  
 5 keramischer Werkstoffe, insbesondere  
 Dentalwerkstoffe, gekennzeichnet durch  
 a) einen Transformationspunkt von  $T_e < 550$  °C;  
 b) einem Erweichungspunkt von  $T_e < 600$  °C  
 10 c) einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von  
 $\alpha < 13 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>, insbesondere von  
 $\alpha < 10 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>,  
 bezogen auf Gewichtsbasis im wesentlichen  
 bestehend aus :

	SiO <sub>2</sub>	35 - 65 %
15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 - 15 %
	R <sub>2</sub> O	15 - 35 %
	R'O	0 - 4 %
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 - 12 %
	ZrO	0 - 1 %
20	SnO <sub>2</sub>	0 - 5 %
	TiO <sub>2</sub>	0 - 5 %

wobei R ein oder mehrere Alkalimetalle,  
 vorzugsweise Natrium oder Kalium, und R' ein  
 oder mehrere Erdalkalimetalle, vorzugsweise  
 25 Calcium, ist, und die  
 Silikatglaszusammensetzung durch  
 Zusammenschmelzen der Oxide erhalten wird.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, d a d u r c h  
 30 g e k e n n z e i c h n e t, daß die  
 Zusammensetzung, bezogen auf die Gesamtmasse,  
 als Alkalimetalloxid einen Anteil von  
 $0 - 5\%$  Li<sub>2</sub>O,  $0 - 20\%$  K<sub>2</sub>O, vorzugsweise  
 $5 - 15\%$  K<sub>2</sub>O, und/oder  $10 - 30\%$  Na<sub>2</sub>O aufweist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusammensetzung, bezogen auf die Gesamtmasse, ein Anteil von, vorzugsweise 10 - 40 %, Hydroxylapatit beigemischt ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusammensetzung zumindest ein Pigment und/oder zumindest ein opaleszenzfördernder Stoff und/oder zumindest ein fluoreszenzfördernder Stoff beigemischt ist, vorzugsweise im Verhältnis von 20 : 1 bis 10 : 1 (v/v, Zusammensetzung : Pigment).
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung eine Pulverform oder eine Pastenform, vorzugsweise mit enger Korngrößenverteilung, aufweist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusammensetzung ein üblicher Keramikwerkstoff zugegeben ist, wobei bezogen auf die Gesamtmasse der Anteil der Zusammensetzung vorzugsweise 2 - 20 Gew.-%, insbesondere 5 - 10 Gew.-%, beträgt.
7. Verfahren zur Modifikation eines keramischen Werkstücks, vorzugsweise einer Dentalprothese, gekennzeichnet durch die Schritte:
  - 30 Anmischen einer Silikatglaszusammensetzung gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einer farblosen, flüchtigen Flüssigkeit bis zu einer cremigen Konsistenz, Auftragen einer dünnen Schicht der angemischten

Zusammensetzung auf die gereinigte Oberfläche eines an sich fertig gebranntes keramisches Werkstück;

Brennen des beschichteten keramischen Werkstücks bei einer Temperatur von 5 650 - 950 °C, wobei die Brenntemperatur bis zu 180 °C unterhalb der Verglasungstemperatur der für das Werkstück verwendeten Keramik liegt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, durch gekennzeichnet, daß vor dem Auftragen der angemischten Zusammensetzung die Oberfläche des keramischen Werkstücks aufgerauht wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, durch gekennzeichnet, daß nach dem Beschichten des keramischen Werkstücks mit der Silikatglaszusammensetzung ein Glanzbrand durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 7, 8 oder 9, durch gekennzeichnet, daß nach dem Brennen die Oberfläche des Werkstücks angeätzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 7, 8, 9 oder 10, durch gekennzeichnet, daß das Brennen mit einem Temperaturprogramm erfolgt, insbesondere indem zunächst bei ca. 25 300 - 400 °C getrocknet wird und anschließend mit einer Heizrate von ca. 50 - 70 °C/min bis auf Brenntemperatur erwärmt wird.

12. Verwendung einer Silikatglaszusammensetzung  
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als  
hochfestes Grundierungsmittel, vorzugsweise für  
Verbindungen zwischen Metall- und  
Kunststoffwerkstücken.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten. Application No

PCT/EP 97/02800

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C03C8/02 C03C3/091 A61K6/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7818 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 78-32979A XP002039590 & JP 53 031 716 A (WADA SEIMITSU-SHIKE) , 25 March 1978 see abstract; examples 1,3 ---	1,2,5-12
X	EP 0 544 145 A (DEGUSSA ;DUCERA DENTAL GES MBH (DE); DUCERA DENTAL GMBH (DE)) 2 June 1993 see the whole document ---	1-12
X	DE 39 11 460 A (DUCERA DENTAL GMBH) 11 October 1990 see claims ---	1,2,5, 7-12
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

3 September 1997

Date of mailing of the international search report

15.09.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 97/02800

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 478 937 A (DEGUSSA ;DUCERA DENTAL GES MBH (DE)) 8 April 1992 see the whole document ---	1,2,5, 7-12
P,X	WO 96 18373 A (CERAMCO INC) 20 June 1996 see examples 1,3 ---	1,2,5, 7-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 523 (C-657), 21 November 1989 & JP 01 212248 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD), 25 August 1989, see abstract ---	1-12
A	DE 39 02 771 A (MEDIZIN LABORTECHNIK VEB K) 10 May 1990 see the whole document ---	1-12
A	US 5 009 709 A (IBSEN ROBERT L ET AL) 23 April 1991 see column 2, line 45 - column 4, line 60 ---	1-12
P,A	DE 195 02 144 A (BERINGER LEITZBACH MONIKA) 1 August 1996 see the whole document -----	1-12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02800

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0544145 A	02-06-93	DE 4138875 C AT 126428 T BR 9204540 A CA 2083023 A DE 59203294 D ES 2076651 T JP 5194134 A US 5346866 A US 5281563 A	17-06-93 15-09-95 15-06-93 28-05-93 21-09-95 01-11-95 03-08-93 13-09-94 25-01-94
DE 3911460 A	11-10-90	NONE	
EP 0478937 A	08-04-92	DE 4031168 A AT 115525 T DE 4042402 C DE 59103883 D ES 2064836 T JP 4257508 A US 5308391 A	16-04-92 15-12-94 03-09-92 26-01-95 01-02-95 11-09-92 03-05-94
WO 9618373 A	20-06-96	US 5552350 A ZA 9510551 A	03-09-96 13-06-96
DE 3902771 A	10-05-90	CH 679369 A	14-02-92
US 5009709 A	23-04-91	NONE	
DE 19502144 A	01-08-96	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02800

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
**IPK 6 C03C8/02 C03C3/091 A61K6/06**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
**IPK 6 A61K C03C**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7818 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 78-32979A XP002039590 & JP 53 031 716 A (WADA SEIMITSU-SHIKE) , 25.März 1978 siehe Zusammenfassung; Beispiele 1,3 ---	1,2,5-12
X	EP 0 544 145 A (DEGUSSA ;DUCERA DENTAL GES MBH (DE); DUCERA DENTAL GMBH (DE)) 2.Juni 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-12
X	DE 39 11 460 A (DUCERA DENTAL GMBH) 11.Oktober 1990 siehe Ansprüche ---	1,2,5, 7-12
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- 'U' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3.September 1997

15.09.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bedientester

Van Bommel, L

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02800

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 478 937 A (DEGUSSA ;DUCERA DENTAL GES MBH (DE)) 8.April 1992 siehe das ganze Dokument ---	1,2,5, 7-12
P,X	WO 96 18373 A (CERAMCO INC) 20.Juni 1996 siehe Beispiele 1,3 ---	1,2,5, 7-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 523 (C-657), 21.November 1989 & JP 01 212248 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD), 25.August 1989, siehe Zusammenfassung ---	1-12
A	DE 39 02 771 A (MEDIZIN LABORTECHNIK VEB K) 10.Mai 1990 siehe das ganze Dokument ---	1-12
A	US 5 009 709 A (IBSEN ROBERT L ET AL) 23.April 1991 siehe Spalte 2, Zeile 45 - Spalte 4, Zeile 60 ---	1-12
P,A	DE 195 02 144 A (BERINGER LEITZBACH MONIKA) 1.August 1996 siehe das ganze Dokument -----	1-12

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02800

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0544145 A	02-06-93	DE 4138875 C AT 126428 T BR 9204540 A CA 2083023 A DE 59203294 D ES 2076651 T JP 5194134 A US 5346866 A US 5281563 A	17-06-93 15-09-95 15-06-93 28-05-93 21-09-95 01-11-95 03-08-93 13-09-94 25-01-94
DE 3911460 A	11-10-90	KEINE	
EP 0478937 A	08-04-92	DE 4031168 A AT 115525 T DE 4042402 C DE 59103883 D ES 2064836 T JP 4257508 A US 5308391 A	16-04-92 15-12-94 03-09-92 26-01-95 01-02-95 11-09-92 03-05-94
WO 9618373 A	20-06-96	US 5552350 A ZA 9510551 A	03-09-96 13-06-96
DE 3902771 A	10-05-90	CH 679369 A	14-02-92
US 5009709 A	23-04-91	KEINE	
DE 19502144 A	01-08-96	KEINE	